

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΙΧΘΥΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΥΔΑΤΙΝΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

«ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ»

**« Περιεχόμενο χαλκού Cu και ψευδαργύρου Zn στα είδη *Boops boops* και *Spicara
smaris*, αλιευμένα στον Κόλπο της Κισσάμου Κρήτης»**



Κορακάκη Δήμητρα

Βόλος 2014

**UNIVERSITY OF THESSALY
SCHOOL OF AGRICULTURAL SCIENCES
DEPARTMENT OF ICHTHYOLOGY AND AQUATIC
ENVIRONMENT**

**«Content Cu and Zn in species *Boops boops* and *Spicara smaris*, caught in the
Gulf of Kissamos Crete»**

Korakaki Dimitra

Volos 2014

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

- 1. Κωνσταντίνος Σκόρδας**, Επίκουρος Καθηγητής Π.Θ., Περιβαλλοντική Γεωχημεία. Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, ***Επιβλέπων.***
- 2. Δημήτριος Βαφείδης**, Αναπληρωτής Καθηγητής Π.Θ., Βιοποικιλότητα των Θαλάσσιων Βενθικών Ασπόνδυλων και άμεση- έμμεση χρηστικότητα τους. Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, ***Μέλος.***
- 3. Νικόλαος Νεοφύτου**, Λέκτορας Π.Θ., Υδατοκαλλιέργειες και Περιβάλλον, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, ***Μέλος.***

Στον μπαμπά μου.

Ευχαριστίες:

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας προπτυχιακής διατριβής. Κατ' αρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κωνσταντίνο Σκόρδα, Επίκουρο Καθηγητή Π.Θ. του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, για την πολύτιμη βοήθεια του και τη διαρκή καθοδήγηση κατά τη διεξαγωγή του πειράματος και κατά τη συγγραφή της παρούσας διατριβής.

Ακόμη ευχαριστίες απευθύνω ευχαριστίες στους κυρίους Δημήτριο Βαφείδη, Αναπληρωτή Καθηγητή Π.Θ., και Νικόλαο Νεοφύτου, Λέκτορα Π.Θ., για την πολύτιμη βοήθειά τους και τη διαρκή υποστήριξή τους, τόσο κατά τη διεξαγωγή του πειράματος, καθώς και την καθοδήγηση κατά τη διεκπεραίωση της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Νικολάου Μαρίνα, Ιχθυολόγο ΤΕ για την διαρκή βοήθεια της κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας. Ακόμη ευχαριστώ θερμά τον Κοσμίδη Δημήτριο, Γεωλόγο ΠΕ για την άμεση και πολύτιμη βοήθεια του στον τομέα των εργαστηριακών αναλύσεων.

Ευχαριστίες επίσης απευθύνω στον κ. Ροκάκη Ιωάννη και στο προσωπικό του για την άμεση συλλογή και αποστολή των δειγμάτων, σε άριστη κατάσταση, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια τους.

Τέλος, θέλω να εκφράσω τις πιο θερμές ευχαριστίες μου στην μητέρα μου, τον αδερφό μου και τους φίλους μου, που ήταν δίπλα μου όταν τους χρειαζόμουν. Για την αμέριστη συμπαράσταση, βοήθεια και κατανόηση καθ' όλο το χρονικό διάστημα των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκαν οι συγκεντρώσεις δύο εκ των βαρέων μετάλλων στα είδη γόπα (*Boops boops*) και τη μαρίδα (*Spicara smaris*), είδη αλιευμένα από τον κόλπο Κισσάμου. Στα δείγματα του μυϊκού ιστού των δύο αυτών ειδών μελετήθηκε ο περιεχόμενος χαλκός (Cu) και ψευδάργυρος (Zn) με σκοπό τη σύγκριση του με άλλες μελέτες που έχουν γίνει στον Ελλαδικό χώρο καθώς και διεθνώς.

Τα δείγματα της γόπας (*Boops boops*) και της μαρίδας (*Spicara smaris*) ελήφθησαν από τον κόλπο Κισσάμου τον μήνα Σεπτέμβριο του 2012 από επαγγελματίες αλιείς. Στην εργασία αυτή μετρήθηκε ο περιεχόμενος χαλκός και ψευδάργυρος στο μυϊκό ιστό των ειδών και υπολογίστηκε το ολικό μήκος σώματος (TL, cm), το ολικό βάρος σώματος καθώς και το βάρος του φιλέτου (TW και NW, g).

Ο προσδιορισμός των περιεχόμενων μετάλλων έγινε έπειτα από διαλυτοποίηση των δειγμάτων των βιολογικών ιστών σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 3052. Οι αναλύσεις των χημικών στοιχείων έγιναν με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης.

Τα απαραίτητα για τη ζωή μέταλλα χαλκός (Cu) και ψευδάργυρος (Zn) τα επίπεδα των οποίων υπολογίστηκαν στον μυϊκό ιστό των ατόμων που μελετήθηκαν, βρίσκονται σε φυσιολογικά επίπεδα. Πιο συγκεκριμένα ο χαλκός στη γόπα κυμαίνεται από 3,5 έως 14,5 mg kg⁻¹ και στη μαρίδα από 3 έως 12 mg kg⁻¹. Επίσης ο ψευδάργυρος στη γόπα βρέθηκε από 9 έως 30,6 mg kg⁻¹ ενώ στη μαρίδα κυμαίνεται από 9,5 έως 20,5 mg kg⁻¹.

Λέξεις-κλειδιά: γόπα (*Boops boops*), μαρίδα (*Spicara smaris*), βαρέα μέταλλα, χαλκός (Cu), ψευδάργυρος (Zn), Κίσσαμος.

Περιεχόμενα

1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	3
1.1	Ρύπανση του περιβάλλοντος.....	3
1.1.1	Παράγοντες που τη δημιουργούν	4
1.2	Βαρέα μέταλλα	4
1.2.1	Είσοδος των βαρέων μετάλλων στα υδάτινα οικοσυστήματα.....	5
1.2.2	Πρόσληψη βαρέων μετάλλων.....	6
1.2.3	Τοξικότητα βαρέων μετάλλων και παράγοντες που την επηρεάζουν	8
1.3	Βιολογία γόπας <i>Boops boops</i>	9
1.3.1	Συστηματική κατάταξη.....	10
1.3.2	Μορφολογικά χαρακτηριστικά	10
1.3.3	Γεωγραφική εξάπλωση	11
1.3.4	Διατροφικές συνήθειες	12
1.3.5	Οικολογία	12
1.4	Βιολογία μαρίδας (<i>Spicara smaris</i> , Linnaeus 1758)	12
1.4.1	Συστηματική κατάταξη.....	13
1.4.2	Μορφολογικά χαρακτηριστικά	14
1.4.3	Γεωγραφική εξάπλωση	14
1.4.4	Διατροφικές συνήθειες	15
1.4.5	Οικολογία	15
1.5	Σκοπός	16

2.	ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	17
2.1	Περιοχή μελέτης	17
2.2	Δειγματοληψία.....	18
2.2.2	Διαλυτοποίηση βιολογικών δειγμάτων.....	21
2.2.3	Ατομοποίηση με φλόγα	22
2.3	Αναλυτική μέθοδος.....	23
2.4	Στατιστική επεξεργασία δεδομένων.....	24
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	25
3.2	Μορφομετρικά χαρακτηριστικά	25
3.3	Στατιστική ανάλυση.....	28
3.4	Σύγκριση αποτελεσμάτων	34
3.4.1	Όρια χαλκού - ψευδάργυρου για καταλληλότητα κατανάλωσης	38
4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	40
5.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	42
4.1	Διεθνής βιβλιογραφία	42
4.2	Ελληνική βιβλιογραφία	46
4.3	Ηλεκτρονική βιβλιογραφία.....	47

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σύγχρονη βιομηχανική ανάπτυξη, οδήγησε στο σχηματισμό επικίνδυνων χημικών ουσιών που απελευθερώθηκαν στο περιβάλλον, λόγω άγνοιας ή ανευθυνότητας. Οι ουσίες αυτές είναι γνωστές με τους όρους χημικοί ρυπαντές ή χημικοί επιμολυντές και αποτελούν αντικείμενο πολλών επιστημονικών ερευνών, αφού μέσω του εδάφους, του αέρα και του ύδατος περνάνε στους ζώντες οργανισμούς (φυτά, ζώα, υδρόβιους οργανισμούς, κ.ά.) και ακολούθως στην τροφική αλυσίδα (Papagiannis et al. 2004, Nimmo et al. 1998).

1.1 Ρύπανση του περιβάλλοντος

Σύμφωνα με το Εθνικό Συμβούλιο Ερευνών των Η.Π.Α., ως ρύπανση του περιβάλλοντος ορίζεται η ανεπιθύμητη μεταβολή των φυσικών, χημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών του αέρα, του εδάφους και των υδάτων. Η ανεξέλεγκτη αυτή μεταβολή των φυσικών, χημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών του περιβάλλοντος, οφείλεται στην εισαγωγή ανεπιθύμητων ουσιών σε ένα οικοσύστημα, που έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της ικανότητάς του να αντιδρά ή να θέτει σε λειτουργία τους μηχανισμούς επιδιόρθωσης, ανακύκλωσης και αναπαραγωγής (Berner 1967).

Η ρύπανση του περιβάλλοντος οφείλεται τόσο σε φυσικές διεργασίες (ηφαίστεια, πυρκαγιές, βιολογικές δραστηριότητες κ.α.) όσο και σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες (βιομηχανικές, μεταλλευτικές και γεωργικές δραστηριότητες, παραγωγή ενέργειας, θέρμανση κ. α.) (Kojadinovic et al. 2006, Ramiro et al. 2004).

1.1.1 Παράγοντες που τη δημιουργούν

Οι παράγοντες που προκαλούν την ρύπανση του περιβάλλοντος μπορούν να ταξινομηθούν σε ομάδες, ανάλογα με την χημική τους δομή, την τοξικότητα τους ή τη συμπεριφορά τους στον περιβάλλοντα χώρο. Από τις ομάδες των χημικών που προκαλούν ρύπανση του περιβάλλοντος, οι κυριότερες είναι:

- τα βαρέα μέταλλα (Hg, Pb, Cd, Zn κ.ά.),
- τα παρασιτοκτόνα (DDT, Aldrin, HCH, Parathion, Zineb κ.α.),
- οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Benzo(a)pyrene, κ.ά.),
- το πετρέλαιο και τα παράγωγά του,
- τα απορρυπαντικά,
- οι αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες (Χλωρό-φόρμιο, Τετραχλωράνθρακας κ.τ.λ.),
- τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB's)
- τα τοξικά αέρια (H_2S , CO, HCN κ.ά.) και
- διάφορες άλλες χημικές ουσίες (Bryan 1967).

1.2 Βαρέα μέταλλα

Στο περιβάλλον έχουν ανιχνευθεί περισσότερα από 40 στοιχεία που ανήκουν στην κατηγορία των μετάλλων. Επικίνδυνα είναι τα αποκαλούμενα βαρέα μέταλλα όπως κάδμιο (Cd), μόλυβδος (Pb), υδράργυρος (Hg), νικέλιο (Ni), άργυρος (Ag), χρυσός (Au), χρώμιο (Cr), ψευδάργυρος (Zn) και χαλκός (Cu), (Βαλαβανίδης 2007). Με τον όρο βαρέα μέταλλα εννοούμε όλα τα χημικά στοιχεία που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου (Fe). Η κυριότερη πηγή μετάλλων στο περιβάλλον είναι το έδαφος της γης όπου βρίσκονται όλα σχεδόν τα μέταλλα και τα οποία με διάφορους

γεωχημικούς κύκλους και ανθρωπογενείς επεμβάσεις ανακατανέμονται στα διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα (Papagiannis et al. 2004).

Η διάβρωση των πετρωμάτων, η έκπλυση των εδαφών και τα προϊόντα της ηφαιστειακής δραστηριότητας, που είναι πλούσια σε ορυκτά που περιέχουν βαρέα μέταλλα, αποτελούν τις κυριότερες φυσικές πηγές ρύπανσης και καταλήγουν στη θάλασσα μέσω του υδρογραφικού δικτύου (ποτάμια κ.ά.), αλλά και μέσω του αέρα (Bryan 1976). Όμως οι ανθρώπινες δραστηριότητες αποτελούν την κυριότερη πηγή ρύπανσης της θάλασσας σε βαρέα μέταλλα (Bryan & Langston 1992).

1.2.1 Είσοδος των βαρέων μετάλλων στα υδάτινα οικοσυστήματα

Τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται στα υδάτινα οικοσυστήματα διαμέσου διαφόρων φυσικών και ανθρωπογενών πηγών (παραδείγματος χάριν τα βιομηχανικά απόβλητα, τα οικιακά λύματα, οι βροχοπτώσεις, η απόπλυση του εδάφους και ιδιαίτερα των καλλιεργούμενων εκτάσεων, η ναυσιπλοΐα, οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις κ.ά.) (Thomson et al. 1984). Η ύπαρξη απορρυπαντικών στα αστικά λύματα προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στους φυσικούς αποδέκτες, εξαιτίας των ποσοτήτων των μετάλλων που έχουν τα ένζυμα που προέρχονται στα απορρυπαντικά.

Οι πηγές προέλευσης των μετάλλων που αποτέλεσαν αντικείμενο της παρούσας έρευνας, καθώς και ορισμένα στοιχεία που αφορούν στις κυριότερες χρήσεις τους και στη σημασία τους στους οργανισμούς, δίνονται στη συνέχεια:

- Χαλκός (Cu):

Οι πηγές προέλευσης του χαλκού είναι τα μεταλλεία, οι ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές βιομηχανίες, τα άλατα του χαλκού που χρησιμοποιούνται για την

καταπολέμηση των φυκών, η διάβρωση των χάλκινων σωλήνων κ.ά. Ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο μέταλλο αλλά μπορεί να γίνει αρκετά τοξικό στους υδρόβιους οργανισμούς (Matthiessen *et al.* 1999).

- Ψευδάργυρος (Zn):

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο μέταλλο, όμως μπορεί να γίνει πολύ τοξικός για την υδρόβια ζωή και ιδιαίτερα για τα ψάρια. Βρίσκεται σε περισσότερα από 20 ένζυμα (υδρογενάση, αλκαλική φωσφατάση, ανυδράση καρβονικού οξέος κ.ά.). Συμμετέχει στην πρόσληψη του σαλικιλικού οξέος, στον μεταβολισμό των νουκλεϊνικών οξέων και στην κυτταρική διαίρεση. Απαντάται σε διάφορα ορυκτά, τα κυριότερα από τα οποία είναι ο σφαλερίτης (ZnS), ο σμισθονίτης (ZnCO₃) και ο ζυγκίτης (ZnO). Έχει ποικίλες χρήσεις και εφαρμογές στη βιομηχανία π.χ. στη μεταλλουργία, στις επιμεταλλώσεις (γαλβανισμός), στις μπαταρίες, στην κατασκευή κραμάτων, στα φαρμακευτικά, στην παραγωγή χαρτιού κ.ά. Απαντάται επίσης σε σημαντικές ποσότητες στα απόβλητα βιομηχανιών συνθετικών ινών και στα φωσφορικά λιπάσματα (Ανδρέου και Κρουστάλα 2010).

1.2.2 Πρόσληψη βαρέων μετάλλων

Η είσοδος των βαρέων μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς γίνεται με δύο τρόπους: α) απευθείας πρόσληψη των ελεύθερων ιόντων και των απλών ενώσεων που βρίσκονται διαλυμένες στο νερό διαμέσου του επιθηλίου του δέρματος, των βραγχίων και του πεπτικού σωλήνα και β) πρόσληψη διαμέσου της τροφής, εκείνων των μετάλλων που έχουν συσσωρευτεί στους οργανισμούς που αποτελούν τροφή για άλλους (Baudo 1985). Ο τρόπος διατροφής όμως αποτελεί θεμελιώδους σημασίας

μηχανισμό για την πρόσληψη μετάλλων από το περιβάλλον ιδίως για ανώτερους οργανισμούς όπως τα ψάρια και τα θηλαστικά (Health 1990).

Στα υδάτινα οικοσυστήματα η διαθεσιμότητα και η πρόσληψη των μετάλλων από τους οργανισμούς εξαρτάται από φυσικοχημικούς αλλά και βιολογικούς παράγοντες (Forstner & Wittmann 1981). Οι φυσικοχημικοί παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν όχι μόνο τη διαθεσιμότητα αλλά και τη φυσική και χημική μορφή του ίδιου του ρύπου (Brown et al. 1974, Manson 1981).

Σε περιοχές οι οποίες ρυπαίνονται, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς ποικίλουν εξαιρετικά και εξαρτώνται τόσο από τα επίπεδα των μετάλλων στο νερό, όσο και από τις φυσικοχημικές παραμέτρους του νερού. Τα επίπεδα όμως των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον δεν είναι οι μόνοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν το περιεχόμενο τους στους υδρόβιους οργανισμούς. Το μέγεθος (βάρος-μήκος) των ατόμων, η ηλικία, το στάδιο ανάπτυξης κ.ά., μπορούν να θεωρηθούν επίσης σημαντικές παράμετροι (Μπομπόρη 1996). Από αυτούς, το μέγεθος και η εποχή, είναι από τους κυριότερους παράγοντες που επιδρούν στη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στους οργανισμούς

Η ρύπανση των ψαριών με βαρέα μέταλλα αναφέρθηκε ως αποτέλεσμα της ρύπανσης του νερού με λιπάσματα περιέχουν βαρέα μέταλλα (Chaisemartin, 1983). Τα βαρέα μέταλλα συσσωρεύονται στους ιστούς των υδρόβιων ζώων και μπορεί να γίνουν τοξικά όταν το περιεχόμενο τους φτάνει πολύ υψηλά επίπεδα. Τα επίπεδα περιεχομένου ποικίλουν σημαντικά μεταξύ των μετάλλων και των ειδών (Heath, 1987).

Η βιοσυσσώρευση ή συσσώρευση (bioaccumulation or accumulation) είναι η ικανότητα των υδρόβιων οργανισμών να συσσωρεύουν τα βαρέα μέταλλα από το περιβάλλον με οποιονδήποτε τρόπο. Ως βιοσυγκέντρωση ή συγκέντρωση εννοείται η

συσσώρευση των μετάλλων στους οργανισμούς μόνο από το νερό. Ο όρος αποκλείει τη συσσώρευση διαμέσου της τροφής. (Dallinger et al. 1987).

1.2.3 Τοξικότητα βαρέων μετάλλων και παράγοντες που την επηρεάζουν

Ένας σημαντικός αριθμός πειραματικών δεδομένων που αφορούν στην τοξική επίδραση των βαρέων μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς και ιδιαίτερα στα ψάρια είναι διαθέσιμος στη διεθνή βιβλιογραφία. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι τα βαρέα μέταλλα εκτός από τη τοξική δράση τους (Benoit & Holcombe 1978), έχει βρεθεί ότι σε διαφορετικές συγκεντρώσεις μπορούν να επηρεάσουν την αύξηση και την ανάπτυξη, οδηγώντας πολλές φορές σε τερατογένεση (Weis & Weis 1977). Ακόμη είναι γνωστή η μείωση της ανάπτυξης των αυγών και της ικανότητας εκκόλαψης προνυμφών (Benoit & Holcombe 1978), η καταστροφή της δομής του οσφρητικού νεύρου (Dedual 1987) και η καταστροφή του επιθηλίου των βραγχίων (Benedetti et al. 1989) με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η λειτουργία τους ο ρυθμός αναπνοής και κατά συνέπεια και η κατανάλωση οξυγόνου (Pereira 1988).

Γενικά έχει βρεθεί ότι η έκθεση των ψαριών σε βαρέα μέταλλα μπορεί να μεταβάλει την κινητική συμπεριφορά, τη συμπεριφορά θρέψης, τη μετανάστευση κ.ά. (Lorz & McPherson 1976) (Μπόμπορη 1996).

Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς εξαρτάται:

- από την τοξικότητα του ίδιου του μετάλλου (σχετικά με την ηλεκτραρνητικότητά του),
- από τη συνεργιστική ή ανταγωνιστική παρουσία άλλων μετάλλων και
- από την επίδραση των φυσικοχημικών παραμέτρων που καθορίζουν τη διαθεσιμότητα των μετάλλων (Bennett & Dooley 1982).

Η φυσιολογική κατάσταση ενός οργανισμού και το στάδιο ανάπτυξης είναι επίσης σημαντικοί παράγοντες. Βιολογικές παράμετροι όπως η ηλικία, το μήκος και το βάρος, τέλος, θεωρούνται σημαντικοί σε ότι αφορά στη βιοσυσσωρευση των μετάλλων στους οργανισμούς (Forstner & Wittmann 1987).

1.3 Βιολογία γόπας *Boops boops*

Το είδος *Boops boops* (Linnaeus 1758), γνωστό με το κοινό όνομα γόπα είναι τα πιο διαδεδομένα και πολυάριθμα είδη της Οικογένειας των Sparidae στη Μεσόγειο (Εικόνα 1.1).



Εικόνα 1.1: Γόπα (*Boops boops*)

Η εξάπλωση του είδους είναι πολύ μεγάλη, ζει σε ολόκληρη την Ανατολική Μεσόγειο, στις ακτές της Δυτικής και στην Τροπική ζώνη του Ατλαντικού έως την Αγκόλα, και στα δυτικά φτάνει μέχρι τον κόλπο του Μεξικού και στην Καραϊβική (Whitehead et al. 1986). Είναι σχετικά σπάνιο στη Μαύρη Θάλασσα (Fisher et al.

1987) και στη Βόρεια θάλασσα, δεν κοπαδιάζει (Wheller 1969), αλλά υπάρχουν μόνο μοναχικά άτομα στις ακτές της Δανίας και της Νορβηγίας (Bini, 1968).

Απαντάται στην υποτροπική κλιματική ζώνη, στη υφαλοκρηπίδα ή σε παράκτιες περιοχές, σε μεγάλη ποικιλία πυθμένων (άμμος, λάσπη, βράχια και φυκιάδες). Αγελαίο, ανεβαίνει στην επιφάνεια κυρίως τη νύχτα. Πρωτόγυνο ερμαφρόδιτο (αλλά αναφέρεται και ως γονοχωριστικό) (Στεργίου και συν. 2011).

1.3.1 Συστηματική κατάταξη

Φύλο: Chordata

Κλάση: Actinopterygii

Τάξη: Perciformes

Οικογένεια: Sparidae

Γένος: *Boops*

Είδος: *Boops boops*, Linnaeus 1758

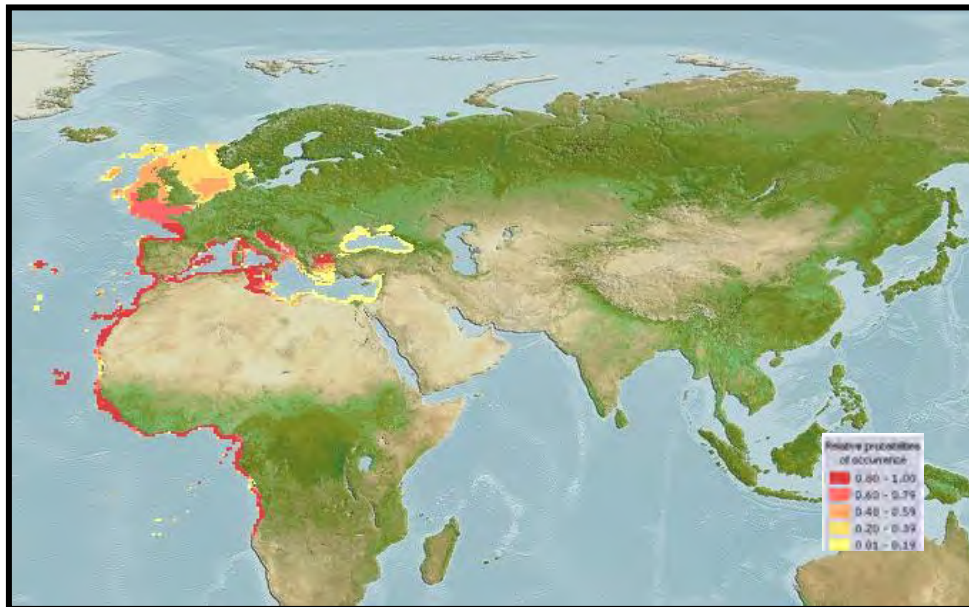
1.3.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά

Το χρώμα της είναι γκριζογάλαζο στη ράχη, λίγο πιο ανοικτό ασημί στα πλευρά και στην κοιλιά και γυαλιστερό. Πίσω από τα μάτια αρχίζουν 4 κίτρινες γραμμές που καταλήγουν στη ρίζα της ουράς. Το ουραίο πτερύγιο είναι διχαλωτό (Στεργίου και συν. 2011). Φέρει επίσης πλευρική γραμμή σκούρα καφέ. Το κεφάλι της γόπας έχει μήκος περίπου το 1/4 του συνολικού μήκους του ψαριού. Το μέγιστο μήκος

που έχει καταγραφεί είναι 36 cm (TL) ενώ το πιο κοινό ανέρχεται στα 20 cm (TL) (Muus et al. 1999).

1.3.3 Γεωγραφική εξάπλωση

Η γόπα απαντάται κυρίως στο ανατολικό τμήμα του Ατλαντικού ωκεανού, από τη Νορβηγία στην Αγκόλα, στα Κανάρια Νησιά, το Πράσινο Ακρωτήριο και από το Βискаϊκό κόλπο μέχρι το Γιβραλτάρ (Bauchot et al 1986). Ακόμη στα νησιά Σάο Τομέ και Πρίνσιπε (ανοιχτά του Καμερούν και της Γκαμπόν, ΚΔ. Αφρική). Σημαντική όμως είναι και η εξάπλωση του είδους στην Μεσόγειο θάλασσα και τη Μαύρη θάλασσα (Εικ. 1.2).



Εικόνα 1.2: Γεωγραφική εξάπλωση της γόπας (*B.boops*, L.) (πηγή: fishbase.org).

1.3.4 Διατροφικές συνήθειες

Συναντάται σε παράκτια πελαγικά ύδατα, σε διάφορους πυθμένες (άμμος, λάσπη, πέτρες και φύκια). Η γόπα είναι παμφάγο ψάρι, που τρέφεται κυρίως με καρκινοειδή, όπως επίσης και πλανκτονικούς οργανισμούς (Frimodt, 1995).

1.3.5 Οικολογία

Η παγκόσμια αλιευτική παραγωγή της γόπας ανέρχεται σε περίπου 30.000 t ετησίως, με τις υψηλότερες παραγωγές να προέρχονται από την Ελλάδα και την Αλγερία. Η κατάσταση εκμετάλλευσης του αποθέματος στην Ελλάδα είναι πλήρης. Δεν έχει οριστεί ελάχιστο επιτρεπόμενο μέγεθος αλλά με βάση το μήκος πρώτης γεννητικής ωρίμασης και λαμβάνοντας υπόψη την οικολογική ευπάθεια και την ελαστικότητα του είδους, προτείνεται να αλιεύεται σε μέγεθος μεγαλύτερο από 16 cm (Στεργίου και συν. 2011).

1.4 Βιολογία μαρίδας (*Spicara smaris*, Linnaeus 1758)

Η Μαρίδα (*Spicara smaris*, Linnaeus 1758) είναι το πιο κοινό ψάρι στη θαλάσσια περιοχή της Μεσογείου, αφού τα τελευταία χρόνια αποτελεί μεγάλο ποσοστό της συνολικής παραγωγής της αλιείας (Εικόνα 1.3).

Είναι πελαγικό είδος και απαντάται, κυρίως, σε περιοχές με πλούσια βλάστηση, όπως λιβάδια ποσειδωνίας *Posidonia oceanic* καθώς και σε λασπώδη και αμμολασπώδη υποστρώματα. Είναι πολύ δραστήριο ψάρι κατά τη διάρκεια της μέρας και κινείται σε ολόκληρη τη στήλη του νερού. Τις βραδινές ώρες προσεγγίζει τον πυθμένα. Βρίσκεται σε βάθος μεταξύ 15 και 328 μέτρων (Mytilineou et al. 2005), αλλά

πιο πιθανόν είναι να την συναντήσουμε σε βάθος μεταξύ 15 και 170 μέτρων. Η μαρίδα είναι πολύ κοινωνικό ψάρι και σχηματίζει πολυπληθή κοπάδια από άτομα του ίδιου είδους.



Εικόνα 1.3: Μαρίδα (*Spicara smaris*)

Συναντάται συνήθως στην υποτροπική κλιματική ζώνη. Συνηθίζει να βρίσκεται σε κοπάδια με εξαίρεση όταν αναπαράγεται. Είναι πρωτόγυνο ερμαφρόδιτο. Αποθέτει τα αυγά του σε φωλιές που φτιάχνονται σε αμμώδεις πυθμένες, και οι ιχθυονύμφες είναι πελαγικές (Στεργίου και συν. 2011).

1.4.1 Συστηματική κατάταξη

Φύλο: Chordata

Κλάση: Actinopterygii

Τάξη: Perciformes

Οικογένεια: Centracanthidae

Γένος: *Spicara*

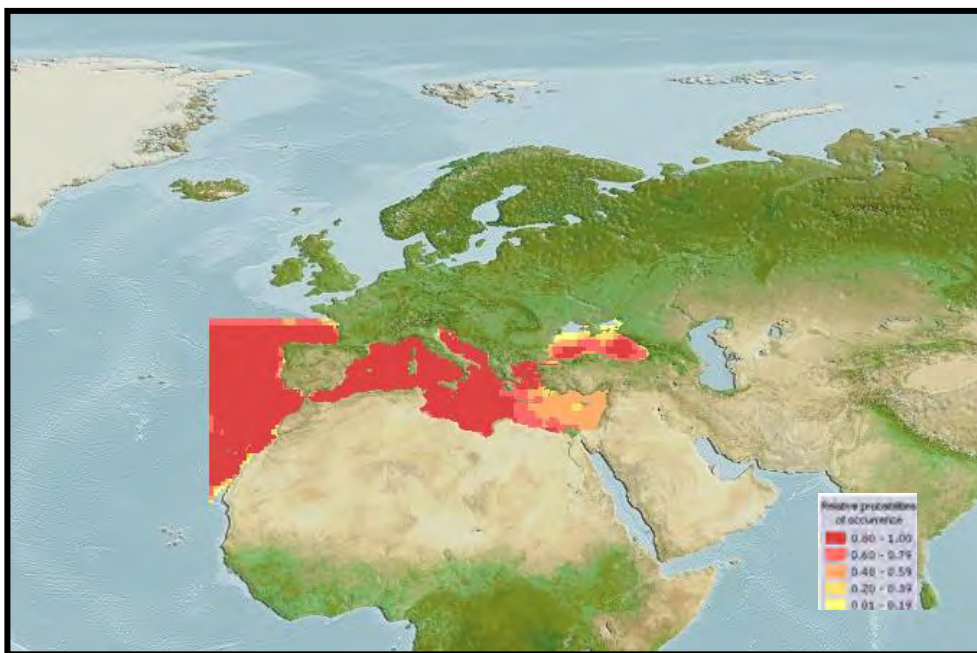
Είδος: *Spicara smaris*, Linnaeus 1758

1.4.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά

Η μορφή του σώματος της μαρίδας είναι επιμήκης με ένα μεγάλο ενιαίο ραχιαίο πτερύγιο, τα αρσενικά είναι συνήθως μεγαλύτερα από ό, τι τα θηλυκά (Golani et al. 2006). Η μαρίδα παρουσιάζει σεξουαλικό διμορφισμό όσον αφορά το χρωματισμό (Minos et al 2009). Τα θηλυκά έχουν ένα γκρίζο καφετί χρωματισμό από πάνω, από κάτω ασημί, ένα μαύρο σημάδι βρίσκεται στο πλάι πάνω από το θωρακικό πτερύγιο. Τα αρσενικά έχουν τον ίδιο χρωματισμό, αλλά εμφανίζουν πιο πολύχρωμο μπλε κουκκίδες σε όλα τα ραχιαία και πρωκτικά πτερύγια (Linnaeus, 1758).

1.4.3 Γεωγραφική εξάπλωση

Η μαρίδα κολυμπάει στα μεσόνερα, κοντά σε αμμώδη, λασπωμένο ή βραχώδη υποστρώματα, σε βάθη 15-170m, βρίσκονται σε θαλάσσια λιβάδια Ποσειδωνίας. Κοπάδια μαρίδας ζουν στις ακτές ολόκληρης της Μεσογείου, τη Μαύρη Θάλασσα, νότια της Αζοφικής Θάλασσας, και τις ακτές του Ατλαντικού. Επίσης η μαρίδα συναντάται από την Πορτογαλία έως το Μαρόκο, συμπεριλαμβανομένων των Καναρίων Νήσων και της Μαδέρας (Heemstra, 1990) (Εικ. 1.4).



Εικόνα 1.4: Γεωγραφική εξάπλωση της μαρίδας (*S.smaris*, L.) (πηγή: fishbase.org)

1.4.4 Διατροφικές συνήθειες

Η μαρίδα συνήθως τρέφεται με ζωοπλαγκτονικούς οργανισμούς όπως επίσης και με βενθικά ασπόνδυλα (Linnaeus, 1758). Κυρίως στις ελληνικές θάλασσες η διατροφή της απαρτίζεται από ζωοπλαγκτόν (κοπήποδα, ναυπλοίους, όστρακα και μαλακόστρακα) (Vidalis, 1994) καθώς και κλαδοκεραιωτά (Petrakis et al. 1993).

1.4.5 Οικολογία

Η παγκόσμια αλιευτική παραγωγή των ειδών του γένους *Spicara* ανέρχεται σε περίπου 20.000 t ετησίως, με την Ελλάδα να αλιεύει τις υψηλότερες ποσότητες. Είναι πλήρως εκμεταλλεζόμενο απόθεμα στην Ελλάδα. Δεν έχει οριστεί ελάχιστο επιτρεπόμενο μέγεθος αλλά με βάση το μήκος πρώτης γεννητικής ωρίμασης και

λαμβάνοντας υπόψη την οικολογική ευπάθεια και την ελαστικότητα του είδους, προτείνεται να αλιεύεται σε μέγεθος μεγαλύτερο από 10 cm (Στεργίου και συν. 2011).

1.5 Σκοπός

Στόχος της παρούσας έρευνας είναι ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων, χαλκού (Cu) και ψευδάργυρου (Zn), στους θαλάσσιους οργανισμούς και πιο συγκεκριμένα στη γόπα (*Boops boops*) και στη μαρίδα (*Spicara smaris*) του κόλπου Κισσάμου του Ν. Χανίων καθώς και ο προσδιορισμός της καταλληλότητας τους για κατανάλωση.

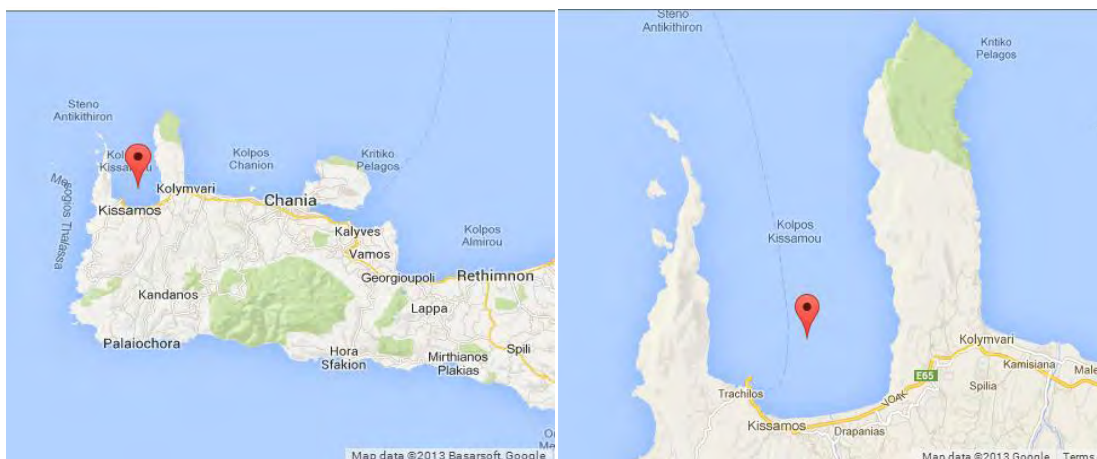
Ο σκοπός της παρούσας προπτυχιακής διπλωματικής εργασίας είναι ο προσδιορισμός του περιεχομένου χαλκού και ψευδαργύρου στο μυϊκό ιστό των ειδών *Boops boops* και *Spicara smaris* τα οποία αλιεύθηκαν στον Κόλπο της Κισσάμου Κρήτης. Τα δείγματα συλλέχτηκαν από επαγγελματίες αλιείς της περιοχής. Τα δείγματα προορίζονταν για πώληση και κατανάλωση στον τοπικό πληθυσμό. Για τον προσδιορισμό των στοιχείων, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές φλόγας και φούρνου γραφίτη ατομικής απορρόφησης.

Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αυτά άλλων ερευνών στην διεθνή αλλά και την εγχώρια βιβλιογραφία καθώς και με τα ανώτατα επιτρεπτά όρια που έχουν θεσπιστεί από εθνικούς και διεθνείς οργανισμούς.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Περιοχή μελέτης

Το μεγαλύτερο μέρος των πεδινών εκτάσεων του Νομού Χανίων βρίσκεται στο βόρειο τμήμα του και εκτείνεται σε όλο το μήκος της ακτής, από τον κόλπο της Κισσάμου μέχρι τον όρμο του Αλμυρού. Όπως είναι φυσικό η περιοχή αυτή είναι και η εντονότερα αναπτυσσόμενη, δεδομένου μάλιστα ότι διαθέτει και πλούσιο υδάτινο δυναμικό, με αποτέλεσμα να συγκεντρώνει το μεγαλύτερο μέρος τόσο της γεωργικής όσο και της τουριστικής δραστηριότητας.



Εικόνα 2.1: Περιοχή δειγματοληψίας

Η Κίσαμος είναι μια πόλη της δυτικής Κρήτης, στον ομώνυμο Κόλπο, δυτικά των Χανίων. Ο κόλπος της Κισσάμου εκτείνεται μεταξύ των χερσονήσων Γραμβούσας (δυτικά) και Ροδωπού (ανατολικά), όπου σχηματίζονται τα ακρωτήρια Βούξα και Σπάθα, αντίστοιχα. Το άνοιγμα του κόλπου είναι 8 ναυτικά μίλια και η είσοδός του 11 ναυτικά μίλια. Ο κόλπος σχηματίστηκε με ρήγματα κάθετα προς την ακτογραμμή. Οι ακτές του δεν παρουσιάζουν αξιόλογο οριζόντιο διαμελισμό.

Ο κόλπος της Κισσάμου ανοικτό προς βορρά έχει έκταση 7,2 τετρ. μίλια και περιβάλλει 45 περίπου χλμ. ακανόνιστων ακτών με χερσονήσους κόλπους και όρμους περισσότερο ή λιγότερο έντονους. Χαμηλή ακτή χαλικώδης και αμμώδης μήκους 11 περίπου χλμ. σχηματίζεται στο νότιο τμήμα του κόλπου και αποτελεί την παραλία Κισσάμου. Στην μορφολογική διαμόρφωση της αμμοχαλικώδους παραλίας συνέβαλαν επτά χείμαρροι οι οποίοι διασχίζοντας την ενδοχώρα καταλήγουν στην θάλασσα, ορίζοντας συγχρόνως και τα διοικητικά όρια των ΟΤΑ του κόλπου της Κισσάμου. Οι χείμαρροι είναι ο Νοχιανός, ο Δραπανιανός, ο Κωλένης, ο Καμαριανός και ο Πυργιανός. Στο δυτικό μυχό του κόλπου στην περιοχή Βίγλιων-Καλυβιανής εκβάλλει ο χείμαρρος ο Πλατατιανός (Μέγα Ποταμός) με τα παρακλάδια του (Hall 2006).

Σε μια συγκριτική μελέτη που πραγματοποιήθηκε, βρέθηκε ότι στα ψάρια του κόλπου Κισσάμου, οι συγκεντρώσεις του χαλκού και του ψευδάργυρου κυμαίνονται από 0,27 έως 0,43 mg kg⁻¹ και από 2,9 έως 6,9 mg kg⁻¹ αντίστοιχα (Grimanis *et al* 1980).

2.2 Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε ανοιχτά του κόλπου της Κισσάμου του Ν.Χανίων τον Σεπτέμβριο του 2012 από επαγγελματίες ψαράδες. Μετά τη διαλογή των ειδών, τα άτομα τοποθετήθηκαν σε ειδικές συσκευασίες και στη συνέχεια σε θερμομονωτικά κουτιά γεμάτα πάγο για την πιο ασφαλή μεταφορά τους και για να αποφευχθούν τυχόν αλλοιώσεις. Εστάλησαν εντός 12 ωρών από τα Χανιά στο Βόλο. Μετά την παραλαβή τους αποθηκεύτηκαν στους καταψύκτες της σχολής με σκοπό την μελέτη τους.

Τα δείγματα σε αριθμό ήταν 120 από τα οποία 30 ήταν γόπα (*B.boops*), 30 μαρίδα (*S.smaris*), 30 μπαλάς (*D.macrophthalmus*) και 30 κουτσομούρα (*M.barbatus*). Για την παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τα 30 άτομα γόπας (*B.boops*) καθώς και τα 30 άτομα μαρίδας (*S.smaris*), ενώ τα υπόλοιπα άτομα θα χρησιμοποιηθούν σε άλλη μελέτη.

Πραγματοποιήθηκε επεξεργασία των δειγμάτων στο εργαστήριο. Έγινε προσδιορισμός του μεσουραίου και του ολικού μήκους καθώς και του ολικού βάρους και του βάρους φιλέτου για κάθε άτομο. Το κάθε άτομο ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια έγινε η λήψη των δειγμάτων μυϊκού ιστού. Η λήψη του ιστού από τα ψάρια έγινε σύμφωνα με τη διαδικασία της UNEP (1984) (Εικόνα 2.2).



Εικόνα 2.2: Λήψη ιστών σύμφωνα με την διαδικασία της UNEP

Κατόπιν πραγματοποιήθηκε ξήρανση των δειγμάτων στους 40° C για 1 έως 3 μέρες. Μετά το στάδιο της ξήρανσης τα δείγματα κονιοποιήθηκαν σε πορσελάνινο

γουδί (Εικόνα 2.3). Έπειτα, τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε προπλυμένα με 10% διάλυμα νιτρικού οξέος, πλαστικά δοχεία κωδικοποιημένα με τον αύξοντα αριθμό των ειδών.



Εικόνα 2.3: Κονιοποίηση δειγμάτων σε πορσελάνινο γουδί.

2.2.1 Διαλυτοποίηση δειγμάτων

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για το οργανικό υλικό ήταν η μέθοδος της υγρής χώνευσης με την οποία επιτυγχάνεται καταστροφή της οργανικής και ανόργανης ύλης μετά την επίδραση μιγμάτων ισχυρών οξέων (Bettinelli *et al.* 2000).

2.2.2 Διαλυτοποίηση βιολογικών δειγμάτων

Για την επεξεργασία των βιολογικών δειγμάτων επιλέχθηκε η μέθοδος της υγρής χώνευσης με τη βοήθεια φούρνου μικροκυμάτων σε κλειστά κεραμικά δοχεία με τη χρήση πυκνού οξέος, όπως το νιτρικό οξύ (HNO_3), σύμφωνα με το πρωτόκολλο 3052 της Επιτροπής Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (Environmental Protection Agency USA).

Με ζυγό ακριβείας ζυγίστηκαν 0,5 g από το κάθε δείγμα μυϊκού ιστού, και τοποθετήθηκαν στα κλειστά δοχεία (vessel). Στη συνέχεια προστέθηκαν 9 ml πυκνού νιτρικού οξέος (HNO_3), σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 3052 για βιολογικά δείγματα. Το δείγμα αντέδρασε με τα οξέα, με την ολοκλήρωση της αντίδρασης αυτής, κλείσανε τα vessel και τοποθετήθηκαν στο ρότορα ώστε να αρχίσει η διαδικασία της διαλυτοποίησης. Η διαδικασία έλαβε τέλος με το άνοιγμα των vessel και την εξαγωγή τυχόν αερίων. Το κάθε δείγμα ξεχωριστά μεταφέρθηκε σε καθαρό φιαλίδιο των 25 ml και προστέθηκε απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε διήθηση του δείγματος σε φίλτρο των 0,45 μm για την απομάκρυνση στερεών υπολειμμάτων μέχρι τη μέτρηση στην ατομική απορρόφηση. Τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε πλαστικά φιαλίδια των 50 ml (τύπου falcon) και διατηρήθηκαν σε ψυγείο στους 4°C.

Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε κατάλληλη εργαστηριακή μονάδα (Microwave 3000, Sample Preparation System, Anton Paar, Microwave Reaction System Perkin Elmer) του Τμήματος Γεωπονίας, Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας (Εικόνα 2.4 και 2.5).



Εικόνα 2.4: Microwave 3000, Sample Preparation System, Anton Paar, Microwave Reaction System Perkin Elmer



Εικόνα 2.5: Microwave 3000, Sample Preparation System, Anton Paar, Microwave Reaction System Perkin Elmer



Εικόνα 2.6: Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

2.2.3 Ατομοποίηση με φλόγα

Τα δείγματα των δυο ειδών αναλύθηκαν προκειμένου να προσδιοριστεί ο περιεχόμενος χαλκός (Cu) και ψευδάργυρος (Zn). Ο προσδιορισμός των περιεχόμενων

μετάλλων έγινε έπειτα από διαλυτοποίηση των δειγμάτων του μυϊκού ιστού σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 3052. Οι αναλύσεις των χημικών στοιχείων έγιναν με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) (Εικόνα 2.6).

Η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (ΦΑΑ) βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από ελεύθερα ουδέτερα άτομα ενός στοιχείου που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Η διέγερση των ατόμων γίνεται με απορρόφηση ακτινοβολίας, η οποία παράγεται από μία εξωτερική πηγή και διαβιβάζεται μέσα από το νέφος των ατόμων. Η ενέργεια που παρέχεται αντιστοιχεί σε αυτή που απαιτείται για μία ηλεκτρονική μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη κατάσταση. Στη ΦΑΑ ενδιαφέρει ο αριθμός των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση, ο οποίος αντιπροσωπεύει την πλειονότητα των ατόμων μέσα στη φλόγα (Παπαδογιάννης 1994).

2.3 Αναλυτική μέθοδος

Για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου χαλκού στους βιολογικούς ιστούς χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (Perkin Elmer AAnalyst 400) με φούρνο γραφίτη, ενώ για τον προσδιορισμό του ψευδάργυρου χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (Perkin Elmer AAnalyst 400) με φλόγα αέρα ακετυλενίου, του Τμήματος Γεωπονίας, Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

2.4 Στατιστική επεξεργασία δεδομένων

Όλα τα δεδομένα και οι μετρήσεις των δειγμάτων καταχωρήθηκαν σε φύλλα του προγράμματος Microsoft Excel 2007, ενώ για την περαιτέρω στατιστική επεξεργασία χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα SPSS (v. 17).

Για τη στατιστική σύγκριση της κατανομής του περιεχόμενου χαλκού και ψευδάργυρου στα δείγματα που μελετήθηκαν χρησιμοποιήθηκε η μονοπαραγοντική ανάλυση διακύμανσης (one-way ANOVA).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Το σύνολο των δειγμάτων που μελετήθηκαν ήταν 60 άτομα, εκ των οποίων ήταν 30 άτομα γόπα και 30 άτομα μαρίδα. Αρχικά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των σωματομετρικών τους χαρακτηριστικών (ολικό και μεσουραίο μήκος, ολικό βάρος και βάρος φιλέτου) καθώς και προσδιορισμός φύλου και στην συνέχεια έγιναν οι περαιτέρω αναλύσεις για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου χαλκού και ψευδάργυρου στον μυϊκό ιστό των δειγμάτων.

3.2 Μορφομετρικά χαρακτηριστικά

Με βάση τα σωματομετρικά χαρακτηριστικά των ψαριών καθώς και τα περιεχόμενα του χαλκού και του ψευδάργυρου που περιέχονται στον μυϊκό ιστό των δειγμάτων δημιουργήθηκαν οι πίνακες 3.1 και 3.2, και έγιναν στατιστικές αναλύσεις στα δεδομένα αυτά με τα προγράμματα one-way ANOVA, Microsoft Excel 2007 και SPSS (v. 17).

Αναλυτικότερα στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι μετρήσεις του μέσου ολικού μήκους TL (cm) και μέσου ολικού βάρους TW (g) καθώς και ο περιεχόμενος χαλκός και ψευδάργυρος στον μυϊκό ιστό κάθε ενός από τα τριάντα δείγματα της γόπας και της μαρίδας αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.1 το ολικό μήκος των δειγμάτων της γόπας κυμαίνεται από 14,60 έως 17,20 cm και το βάρος κυμαίνεται από 42,14 έως 74,21 g. Στα δείγματα της μαρίδας με βάση τον Πίνακα 3.2 το ολικό μήκος κυμαίνεται από 10,90 έως 12,60 cm και το ολικό βάρος από 11,53 έως 17,68 g.

Πίνακας 3.1: Μέσο ολικό μήκος TL (cm) και μέσο ολικό βάρος TW (g) των δειγμάτων, περιεχόμενος χαλκός και ψευδάργυρος (σε mg Kg⁻¹), στους ιστούς της γόπας (*Boops boops*).

A/A	TL	TW	Cu	Zn
1	16,10	64,67	12,50	23,00
2	14,60	44,57	13,50	20,00
3	17,20	74,21	14,00	20,50
4	16,50	62,91	12,00	22,00
5	16,10	56,37	10,50	15,00
6	14,80	45,51	12,00	19,00
7	14,90	45,07	9,50	9,00
8	15,50	49,25	14,50	11,00
9	15,80	56,42	13,50	11,50
10	16,20	54,97	8,00	23,00
11	14,70	42,14	6,00	26,00
12	16,00	56,82	5,50	25,00
13	16,00	57,20	4,50	20,00
14	14,70	45,65	4,00	28,50
15	15,20	55,97	6,00	26,50
16	17,20	68,70	12,00	29,00
17	15,00	47,66	14,00	30,50
18	16,40	61,60	8,50	24,50
19	16,40	62,18	11,00	16,50
20	15,20	47,90	13,50	19,00
21	15,10	44,14	14,50	14,50
22	15,90	57,39	13,00	16,00
23	14,80	42,62	11,50	20,50
24	15,70	60,75	8,50	22,50
25	15,50	49,68	9,50	25,50
26	16,40	58,59	5,50	23,50
27	15,60	52,27	7,50	20,00
28	15,70	59,96	3,50	19,50
29	15,90	52,13	4,50	17,50
30	15,60	47,02	5,00	16,00

Πίνακας 3.2: Μέσο ολικό μήκος TL (cm) και μέσο ολικό βάρος TW (g) των δειγμάτων, περιεχόμενος χαλκός και ψευδάργυρος (σε mg Kg⁻¹), σε στους ιστούς της μαρίδας (*Spicara smaris*).

A/A	TL	TW	Cu	Zn
1	12,20	15,85	7,50	15,50
2	11,10	11,94	8,50	17,50
3	11,90	17,37	3,00	15,50
4	10,90	12,69	6,00	18,50
5	11,20	14,30	4,50	14,50
6	12,50	12,52	3,50	13,00
7	11,00	11,57	6,50	15,50
8	11,90	14,75	9,50	15,00
9	11,50	13,06	6,00	17,00
10	11,60	12,82	5,00	12,50
11	11,70	13,89	7,00	11,00
12	11,60	14,80	7,50	19,50
13	12,10	14,95	3,00	16,00
14	12,50	17,68	4,50	20,00
15	11,20	12,35	8,00	12,50
16	11,50	13,00	9,50	11,50
17	11,30	11,53	7,00	9,50
18	11,80	13,95	5,50	20,50
19	12,40	16,58	11,00	17,00
20	11,40	13,70	5,50	10,50
21	11,40	12,61	8,00	10,50
22	12,40	15,74	9,00	11,00
23	12,00	15,87	10,50	13,00
24	12,00	13,26	9,50	14,50
25	11,60	13,36	12,00	14,00
26	11,90	17,08	10,50	10,50
27	11,70	14,09	6,50	17,00
28	11,60	13,61	4,50	19,00
29	11,80	14,29	6,50	9,50
30	12,60	17,27	4,00	14,00

3.3 Στατιστική ανάλυση

Στα δεδομένα του πίνακα 3.1 και 3.2, δηλαδή στα περιεχόμενα του χαλκού και του ψευδάργυρου (σε mg Kg^{-1}), που περιέχονται στον μυϊκό ιστό των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκαν στατιστικές αναλύσεις με τα προγράμματα one-way ANOVA, Microsoft Excel 2007 και SPSS (v. 17). Τα αποτελέσματα των στατιστικών αναλύσεων παραθέτονται στους παρακάτω πίνακες και διαγράμματα.

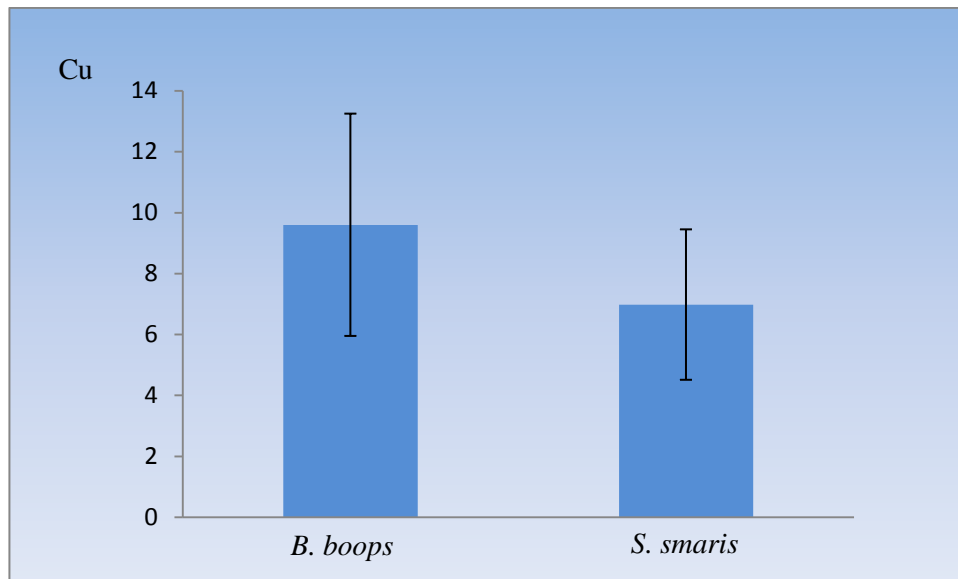
Με το πρόγραμμα SPSS (v. 17) προσδιορίστηκε η ελάχιστη, μέγιστη, μέση τιμή καθώς και η τυπική απόκλιση και το τυπικό σφάλμα, των μορφολογικών χαρακτηριστικών όπως και του περιεχόμενου χαλκού (Cu) και ψευδάργυρου (Zn), των δειγμάτων της γόπας και της μαρίδας, από τους πίνακες 3.1 και 3.2. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση αυτή παρουσιάζονται στους πίνακες 3.3 και 3.4 παρακάτω.

Πίνακας 3.3: Αναλυτικά αποτελέσματα ελάχιστης, μέγιστης, μέσης τιμής και τυπικού σφάλματος των μορφολογικών χαρακτηριστικών της γόπας καθώς και του περιεχόμενου χαλκού (Cu) και ψευδάργυρου (Zn) στα δείγματα, μέσω του προγράμματος SPSS (v. 17).

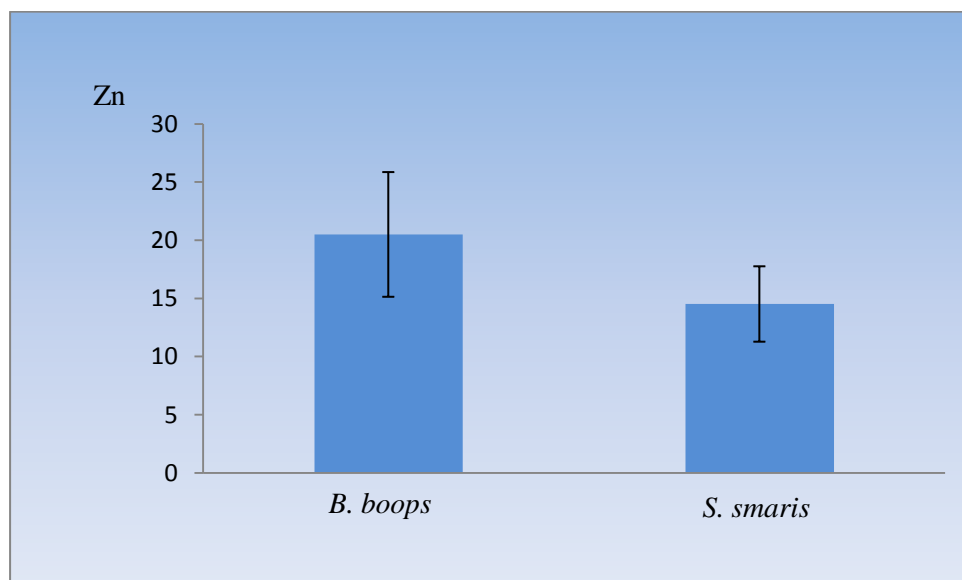
Είδος	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Μέση τιμή± Τυπική απόκλιση	Τυπικό σφάλμα
Γόπα				
Μήκος	14,60	17,20	15,69 ± 0,70	1,49
Βάρος	42,14	74,21	54,14 ± 8,18	0,13
Cu	3,50	14,50	9,60 ± 3,65	0,67
Zn	9,00	30,50	20,50 ± 5,36	0,98

Πίνακας 3.4: Αναλυτικά αποτελέσματα ελάχιστης, μέγιστης, μέσης τιμής και τυπικού σφάλματος των μορφολογικών χαρακτηριστικών της μαρίδας καθώς και του περιεχόμενου χαλκού (Cu) και ψευδάργυρου (Zn) στα δείγματα, μέσω του προγράμματος SPSS (v. 17).

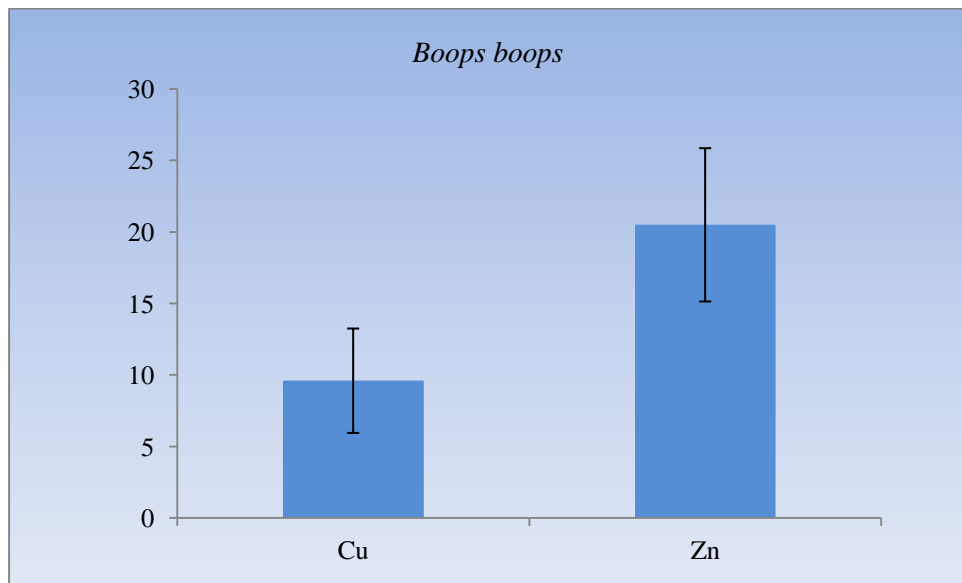
Είδος	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Μέση τιμή± Τυπική απόκλιση	Τυπικό σφάλμα
Μαρίδα				
Μήκος	10,90	12,60	11,74 ± 0,46	0,08
Βάρος	11,53	17,68	14,21 ± 1,78	0,32
Cu	3,00	12,00	6,98 ± 2,46	0,45
Zn	9,50	20,50	14,51 ± 3,24	0,59



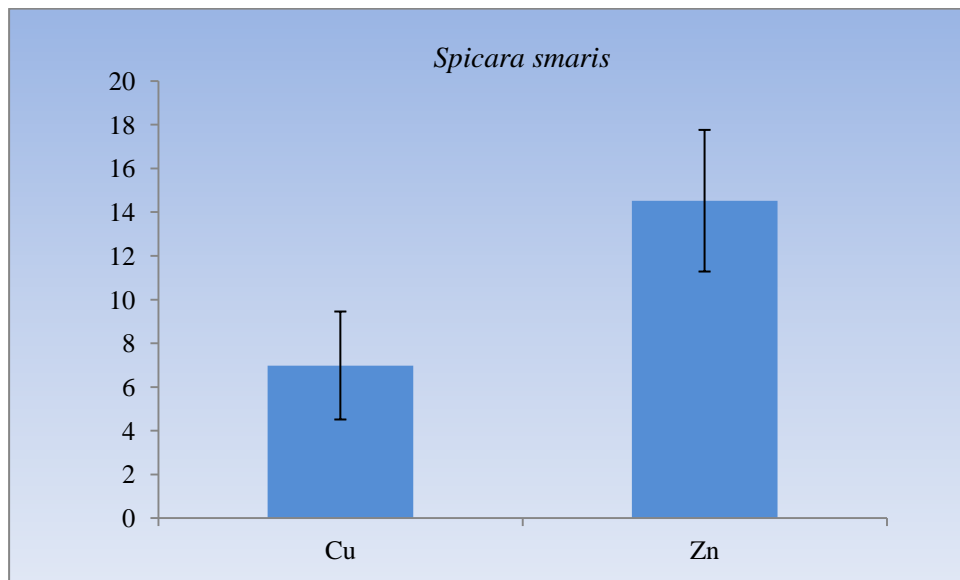
Σχήμα 3.1: Διάγραμμα με το μέσο περιεχόμενο χαλκό (Cu) και την τυπική απόκλιση (σε mg Kg⁻¹), στη γόπα και τη μαρίδα, με τη μέθοδο της ολικής διαλυτοποίησης.



Σχήμα 3.2: Διάγραμμα με το μέσο περιεχόμενο ψευδάργυρο (Zn) και την τυπική απόκλιση (σε mg Kg⁻¹), στη γόπα και τη μαρίδα, με τη μέθοδο της ολικής διαλυτοποίησης.



Σχήμα 3.3: Διάγραμμα με το μέσο περιεχόμενο χαλκό (Cu) και ψευδάργυρο (Zn) και την τυπική απόκλιση (σε mg Kg⁻¹), στη γόπα, με τη μέθοδο της ολικής διαλυτοποίησης.



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα με το μέσο περιεχόμενο χαλκό (Cu) και ψευδάργυρο (Zn) και την τυπική απόκλιση (σε mg Kg⁻¹), στη μαρίδα, με τη μέθοδο της ολικής διαλυτοποίησης.

Με βάση τα στοιχεία τους Πίνακες 3.3 και 3.4 δημιουργήθηκαν ραβδογράμματα που παρουσιάζουν τις τιμές του χαλκού (Cu) και του ψευδάργυρου (Zn) στα δυο είδη, όπως επίσης την σύγκριση των τιμών των μετάλλων στη γόπα (*B.boops*) και στη μαρίδα (*Sp.smaris*) αντίστοιχα. Τα ραβδογράμματα αυτά παρουσιάζονται στα σχήματα 3.1, 3.2, 3.3 και 3.4 που φαίνονται παραπάνω.

Οι μετρήσεις των σωματομετρικών χαρακτηριστικών (ολικό μήκος και βάρος) καθώς και το περιεχόμενο του χαλκού (Cu) και του ψευδάργυρου (Zn) στο μυϊκό ιστό των δειγμάτων της γόπας παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1 και της μαρίδας στον Πίνακα 3.2.

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 3.1 που αναφέρει τα σωματομετρικά χαρακτηριστικά και τα περιεχόμενα του χαλκού και ψευδάργυρου στη γόπα παρατηρούμε ότι το περιεχόμενο του χαλκού κυμάνθηκε 3,5 έως 14,5 mg kg⁻¹, ενώ η μέση τιμή του ήταν 9,60 ± 3,65 mg Kg⁻¹ (Πίνακας 3.3). Ενώ το περιεχόμενο του ψευδάργυρου κυμάνθηκε από 9 έως 30,5 mg kg⁻¹, ενώ η μέση τιμή του ήταν 20,50 ± 5,36 mg Kg⁻¹.

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 3.2 που αναφέρει τα σωματομετρικά χαρακτηριστικά και τα περιεχόμενα του χαλκού και ψευδάργυρου στη μαρίδα παρατηρούμε ότι το περιεχόμενο του χαλκού κυμάνθηκε 3 έως 12 mg kg⁻¹, ενώ η μέση τιμή του ήταν 6,98 ± 2,46 mg Kg⁻¹ (Πίνακας 3.3). Το περιεχόμενο του ψευδάργυρου κυμάνθηκε από 9,5 έως 20,5 mg kg⁻¹, ενώ η μέση τιμή του ήταν 14,51 ± 3,24 mg Kg⁻¹.

Πίνακας 3.5: Ανάλυση διακύμανσης ως προς έναν παράγοντα (one-way ANOVA) του περιεχόμενου χαλκού και ψευδάργυρου στους ιστούς των δυο ερευνούμενων ειδών.

	Είδη: <i>B.boops</i> , <i>Sp.smaris</i>	
	Λόγος (F)	Πιθανότητα (P)
Cu	10,58	0,002
Zn	27,36	0,000

Στον Πίνακα 3.5 δίνονται τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας με τη μέθοδο της ανάλυσης διακύμανσης κατά έναν παράγοντα (one-way ANOVA) όπου συγκρίνονται τα περιεχόμενα χαλκού και ψευδάργυρου στους ιστούς της γόπας και της μαρίδας μεταξύ των ειδών. Η στατιστική επεξεργασία του περιεχόμενου χαλκού και ψευδάργυρου έδειξε κατά βάση ότι υπάρχουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ των περιεχόμενων μετάλλων στους ιστούς των δυο ειδών.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης με την one-way ANOVA, με την οποία πραγματοποιήθηκε σύγκριση των ειδών με τις τιμές του περιεχόμενου χαλκού και ψευδάργυρου παρατηρήθηκε ότι η πιθανότητα είναι 0,002 και 0,000 αντίστοιχα. Οι τιμές των μετάλλων φαίνεται ότι διαφέρουν σημαντικά ανάμεσα στα δύο είδη.

Όσον αφορά τη σύγκριση του περιεχόμενου χαλκού στα δύο είδη παρατηρούμε ότι μεταξύ τους υπάρχουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές αφού η πιθανότητα P είναι 0,002 και είναι μικρότερη του 0,05. Με παρόμοιο τρόπο, κατά τη σύγκριση του περιεχόμενου ψευδάργυρου στα δύο είδη παρατηρούμε πάλι ότι μεταξύ τους υπάρχουν

στατιστικώς σημαντικές διαφορές αφού η πιθανότητα P είναι 0,002 και είναι μικρότερη του 0,001.

Οι διαφορές αυτές που προκύπτουν κατά την σύγκριση των ειδών με την one-way ANOVA που πραγματοποιήθηκε μπορεί να οφείλονται σε διάφορους παράγοντες. Κάποιοι από αυτούς μπορεί να είναι η διαφορά ηλικίας, του βάρους, του μεγέθους, του φύλλου, των διατροφικών συνηθειών κ.α..

Επίσης πραγματοποιήθηκε η μέθοδος ανάλυσης διακύμανσης κατά ένα παράγοντα (one-way ANOVA) και για την σύγκριση του περιεχόμενου χαλκού και ψευδάργυρου στα άτομα της γόπας και της μαρίδας. Η πιθανότητα κατά τη σύγκριση του περιεχόμενου χαλκού και ψευδάργυρου στα άτομα της γόπας ήταν $P = 0,497$ και $P = 0,394$ αντίστοιχα. Η πιθανότητα κατά τη σύγκριση του περιεχόμενου χαλκού και ψευδάργυρου στα άτομα της μαρίδας ήταν $P = 0,461$ και $P = 0,394$ αντίστοιχα.

Από αυτή την μέθοδο ανάλυσης δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές γιατί οι διακυμάνσεις του μεγέθους μεταξύ των ατόμων ανά είδος δεν ήταν μεγάλες. Καθώς τα δείγματα που μελετήθηκαν δεν διέφεραν κατά μεγάλο βαθμό στο μήκος και βάρος τους και η πιθανότητα που βρέθηκε δεν ήταν $P < 0,001$ ούτε $P < 0,05$. Δηλαδή η πιθανότητα ήταν μεγαλύτερη.

3.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων

Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν να αναλυθούν τα δείγματα γόπας και μαρίδας που προορίζονταν για ανθρώπινη κατανάλωση, να διευκρινιστεί το περιεχόμενο του χαλκού και του ψευδάργυρου σε αυτά ώστε να διαπιστωθεί αν είναι κατάλληλα για κατανάλωση. Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας συγκρίθηκαν με αυτά άλλων περιοχών από μελέτες που είχαν γίνει στο παρελθόν και μελετούσαν τα ίδια ψάρια στη

Ευρώπη αλλά και διεθνώς. Στον πίνακα 3.6 δίνονται πληροφορίες από τη βιβλιογραφία αναφορικά με το περιεχόμενο χαλκού και ψευδάργυρου στη γόπα και στη μαρίδα. Στον ίδιο Πίνακα παρουσιάζονται και οι συγκεντρώσεις του χαλκού και του ψευδάργυρου των δειγμάτων που ερευνήσαμε.

Πίνακας 3.6: Συγκριτικός πίνακας περιεχόμενου χαλκού (Cu) και ψευδάργυρου (Zn) στα είδη γόπα (*Boops boops*) και μαρίδα (*Spicara smaris*) της παρούσας εργασίας με την διεθνή βιβλιογραφία.

Περιοχή	Χαλκός (Cu)	Ψευδάργυρος (Zn)
Γόπα (<i>Boops boops</i>)		
Ανατολική Μεσόγειος ¹	9.60 mg kg ⁻¹	20.50 mg kg ⁻¹
Νότιο Αιγαίο ²	6.48 mg kg ⁻¹	11.6 mg kg ⁻¹
Κεντρικό Αιγαίο ³	0.92 mg kg ⁻¹	5.59 mg kg ⁻¹
Εγχώρια ύδατα ⁴	1,5 mg kg ⁻¹	20 mg kg ⁻¹
Ανατολική Μεσόγειος ⁵	0.30 mg kg ⁻¹	4.98 mg kg ⁻¹
Τενερίφη (Ισπανία) ⁶	1.56 mg kg ⁻¹	6.11 mg kg ⁻¹
Κόλπος Iskenderun ⁷	1.40 mg kg ⁻¹	11.2 mg kg ⁻¹
Μαρίδα (<i>Spicara smaris</i>)		
Ανατολική Μεσόγειος ⁸	6.98 mg kg ⁻¹	14,51 mg kg ⁻¹
Ανατολική Μεσόγειος ⁹	0.24 mg kg ⁻¹	3.20 mg kg ⁻¹
Νότια Μαύρη Θάλασσα ¹⁰	4.93 mg kg ⁻¹	31.98 mg kg ⁻¹
Κεντρική Μαύρη Θάλασσα ¹¹	0,35 mg kg ⁻¹	24,35 mg kg ⁻¹
Παράλια Κροατίας ¹²	4,93 mg kg ⁻¹	-

- ^{1 & 7} Ανατολική Μεσόγειος , (Κόλπος Κισσάμου): παρούσα μελέτη,
- ² Νότιο Αιγαίο & ³ Κεντρικό Αιγαίο: Turkmen *et al.* 2008,
- ⁴ Εγχώρια ύδατα (6 δειγματοληπτικοί σταθμοί) Catsiki & Strogyloudi 1999,
- ^{5 & 9} Ανατολική Μεσόγειος: Celik- Ochleneschläger 2005,
- ⁶ Τενερίφη (Ισπανία): Garcia Montelongo *et al.* 1994,
- ⁷ Κόλπος Iskenderun & ¹⁰ Νότια Μαύρη Θάλασσα: Culua *et al.* 2007,
- ¹¹ Κεντρική Μαύρη Θάλασσα: Nisbet *et al.* 2010,
- ¹² Παράλια Κροατίας: Bilandzic *et al.* 2012.

Με βάση τον πίνακα 3.6 παρατηρούνται κάποιες διαφοροποιήσεις με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Στην μελέτη των Turkmen *et al.* 2008, παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση του χαλκού στη γόπα ήταν 6.48 mg kg^{-1} και του ψευδάργυρου 11.6 mg kg^{-1} στο Νότιο Αιγαίο ενώ στο Κεντρικό Αιγαίο οι τιμές ήταν 0.92 mg kg^{-1} και 5.59 mg kg^{-1} αντίστοιχα. Επιπλέον από 6 διαφορετικούς δειγματοληπτικούς σταθμούς συλλέχτηκαν δείγματα γόπας για την μελέτη των Catsiki & Strogyloudi 1999. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στον Ελλαδικό χώρο και η συγκέντρωση του χαλκού υπολογίστηκε 1.50 mg kg^{-1} και του ψευδάργυρου 20 mg kg^{-1} . Μία ακόμη έρευνα που πραγματοποιήθηκε στη Ανατολική Μεσόγειο από τον Celik- Ochleneschläger 2005, έδειξε ότι η συγκέντρωση του χαλκού ήταν 0.30 mg kg^{-1} για τη γόπα και 0.24 mg kg^{-1} για την μαρίδα όπως επίσης η συγκέντρωση του ψευδάργυρου ήταν 4.98 mg kg^{-1} και 3.20 mg kg^{-1} , αντίστοιχα.

Επιπροσθέτως μελετήθηκε η συγκέντρωση του χαλκού (1.56 mg kg^{-1}) και του ψευδάργυρου (6.11 mg kg^{-1}) για άτομα γόπας στη Τενερίφη (Garcia Montelongo *et al.* 1994). Μια ακόμη συγκριτική μελέτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν για την γόπα στον

Κόλπο Iskenderun και για την μαρίδα στην Νότια Μαύρη Θάλασσα από τους Culua *et al.* 2007. Οι συγκεντρώσεις του χαλκού και ψευδάργυρου για την γόπα ήταν 1.40 mg kg^{-1} και 11.2 mg kg^{-1} , ενώ για την μαρίδα ήταν 4.93 mg kg^{-1} και 31.98 mg kg^{-1} . Στην Κεντρική Μαύρη Θάλασσα οι Nisbet *et al.* 2010 πραγματοποίησαν μια έρευνα στην οποία η συγκέντρωση του χαλκού είναι 4.93 mg kg^{-1} και του ψευδάργυρου είναι $24,35 \text{ mg kg}^{-1}$ στη μαρίδα. Τέλος στην έρευνα των Bilandzic *et al.* 2012 που έλαβε χώρα στα παράλια της Κροατίας μελετήθηκε η τιμή του χαλκού στη μαρίδα και υπολογίστηκε στα $4,93 \text{ mg kg}^{-1}$.

Όσον αφορά τον περιεχόμενο χαλκό (Cu) στον μυϊκό ιστό της γόπας και της μαρίδας οι μετρήσεις της συγκεκριμένης μελέτης είναι μεγαλύτερες από αυτές των συγκριτικών μελετών που έχουν γίνει τα περασμένα χρόνια στα Ελληνικά ύδατα καθώς και σε όλη τη Μεσόγειο. Γενικώς οι τιμές έχουν μεγάλες αποκλίσεις. Με βάση την μελέτη του Turkmen *et al.* 2008 η τιμή του περιεχόμενου χαλκού που αναφέρει είναι η πιο κοντινή τιμή για την γόπα (*Boops boops*) σε σύγκριση με την παρούσα εργασία. Οι Culua *et al.* 2007 έχουν παρόμοιες τιμές με αυτές που βρήκαμε για την μαρίδα (*Spicara smaris*).

Ο περιεχόμενος ψευδάργυρος (Zn) στο μυϊκό ιστό της γόπας (*Boops boops*) είναι μικρότερες στις μελέτες που χρησιμοποιήθηκαν για την σύγκριση και η διαφορά τους από τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας είναι της τάξης των 10 mg kg^{-1} . Αντιθέτως οι τιμές του περιεχόμενου ψευδάργυρου (Zn) στον μυϊκό ιστό της μαρίδας (*Spicara smaris*) στην μελέτη των Culua *et al.* 2007 είναι μικρότερη όμως στις υπόλοιπες είναι μεγαλύτερες, καθώς η πλησιέστερη τιμή σε αυτή που υπολογίστηκε στην παρούσα εργασία ήταν αυτή των Catsiki & Strogyloudi 1999.

Με βάση την μελέτη των Grimaldi *et al.* 1980 που πραγματοποιήθηκε σε τρεις κόλπους της Ελλάδας, όπου ο ένας από αυτούς είναι ο κόλπος Κισσάμου, οι συγκεντρώσεις του χαλκού κυμαίνονται από 0,27 - 0,43 mg kg⁻¹ και του ψευδάργυρου από 2,90 – 6,90 mg kg⁻¹ για διάφορα είδη ψαριών στην περιοχή αυτή.

3.4.1 Όρια χαλκού - ψευδάργυρου για καταλληλότητα κατανάλωσης

Με βάση τη διεθνή αλλά και την Ευρωπαϊκή νομοθεσία έχουν θεσπιστεί ανώτατα όρια για την καταλληλότητα των τροφίμων. Παγκοσμίως έχουν καθιερωθεί κάποιες συγκεκριμένες τιμές – όρια, που μπορεί να ποικίλουν σε σχέση με τον περιεχόμενο χαλκό και ψευδάργυρο σε αυτά.

Πίνακας 3.5: Παρουσιάζονται τα ανώτατα όρια των τιμών του χαλκού (Cu) και του ψευδάργυρου (Zn) για την καταλληλότητα κατανάλωσης.

Βιβλιογραφία	Cu	Zn	Χώρα
FAO (1983)	30 mg kg ⁻¹	-	Παγκοσμίως
Usero et al. 2003	20 mg kg ⁻¹	-	Ισπανία - Τουρκία
Canadian Food Standards (http://www.hc-sc.gc.ca)	100 mg kg ⁻¹	100 mg kg ⁻¹	Καναδάς
Papagianis et al. 2004	60 mg kg ⁻¹	80 mg kg ⁻¹	Ουγγαρία
Papagianis et al. 2004	10 mg kg ⁻¹	150 mg kg ⁻¹	Αυστραλία

Στην παρούσα έρευνα, ο περιεχόμενος χαλκός και ψευδάργυρος στα δείγματα μυϊκού ιστού της γόπας και της μαρίδας είναι χαμηλότερος από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια (εκτός από τα αποδεκτά όρια του χαλκού που υπάρχουν στην Αυστραλία, με τις

τιμές του περιεχόμενου χαλκού στα δείγματα να ξεπερνούν για λίγο αυτές των ορίων), που υποδεικνύουν οι διεθνείς οδηγίες σε σχέση με την καταλληλότητα για ανθρώπινη κατανάλωση (Πίνακας 3.5).

Μελέτες για την γόπα και την μαρίδα όσον αφορά τον περιεχόμενο χαλκό και ψευδάργυρο σε αυτά, δεν έχουν πραγματοποιηθεί πάρα πολλές όμως τα 2 είδη αυτά είναι ψηλά στον πίνακα προτίμησης των καταναλωτών στον Ελλαδικό χώρο και πιο συγκεκριμένα στα Χανιά της Κρήτης. Η μεγάλη τους εμπορική αξία, οφείλετε στο γεγονός ότι παρουσιάζουν μεγάλη αφθονία σαν αποθέματα στις θαλάσσιες περιοχές του νομού καθώς και η τιμή τους είναι πολύ προσιτή στους καταναλωτές.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα εργασία οδήγησαν σε κάποια συμπεράσματα που ίσως να φανούν σημαντικά στη περαιτέρω μελέτη των ειδών, λόγω της μεγάλης εμπορικής τους αξίας καθώς και την σημαντικότητα τους στο διατροφή των ανθρώπων. Είναι δύο από τα πιο κοινά είδη ψαριών όμως είναι από τα πιο εμπορεύσιμα στο Ν.Χανίων, αυτό κατά συνέπεια παρουσιάζει βασικό παράγοντα για τη διεξοδικότερη μελέτη των ειδών. Κάποια από αυτά τα συμπεράσματα παρουσιάζονται παρακάτω.

- Το ελάχιστο και το μέγιστο μήκος που παρατηρήθηκε για τη γόπα (*Boops boops*) ήταν 14,6 cm και 17,2 cm.
- Το ελάχιστο και το μέγιστο μήκος που παρατηρήθηκε για τη μαρίδα (*Spicara smaris*) ήταν 10,9 cm και 12,6 cm αντίστοιχα.
- Στη γόπα το περιεχόμενο του χαλκού κυμάνθηκε 3,50 έως 14,5 mg kg⁻¹, ενώ η μέση τιμή του ήταν $9,60 \pm 3,65$ mg kg⁻¹, το περιεχόμενο του ψευδάργυρου κυμάνθηκε από 9,00 έως 30,5 mg kg⁻¹, ενώ η μέση τιμή του ήταν $20,50 \pm 5,36$ mg kg⁻¹.
- Στη μαρίδα το περιεχόμενο του χαλκού κυμάνθηκε 3,00 έως 12,00 mg kg⁻¹, ενώ η μέση τιμή του ήταν $6,98 \pm 2,46$ mg kg⁻¹, το περιεχόμενο του ψευδάργυρου κυμάνθηκε από 9,50 έως 20,50 mg kg⁻¹, ενώ η μέση τιμή του ήταν $14,51 \pm 3,24$ mg kg⁻¹.
- Με την one-way ANOVA που πραγματοποιήθηκε για τη σύγκριση των 2 ειδών με τα ποσά του περιεχόμενου χαλκού και ψευδάργυρου και παρατηρήθηκε ότι η πιθανότητα είναι 0,002 και 0,000 αντίστοιχα, γεγονός που δηλώνει ότι δεν υπήρχαν στατιστικές σημαντικές διαφορές.

- Οι τιμές του περιεχόμενου χαλκού (Cu) αυτής της μελέτης στον μυϊκό ιστό της γόπας καθώς και της μαρίδας συγκριτικά με άλλες μελέτες που έχουν γίνει έχουν μεγάλες αποκλίσεις.
- Οι τιμές του περιεχόμενου ψευδάργυρου (Zn) αυτής της μελέτης στον μυϊκό ιστό της γόπας καθώς και της μαρίδας συγκριτικά με άλλες μελέτες που έχουν γίνει δεν παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις.
- Οι τιμές του περιεχόμενου χαλκού (Cu) και ψευδάργυρου (Zn) στα δείγματα της γόπας και της μαρίδας είναι χαμηλότερος από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια, που έχουν καθοριστεί σε κάθε χώρα, εκτός από αυτά της Αυστραλίας.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

4.1 Διεθνής βιβλιογραφία

- Baudo R., 1985. Transfer of trace elements along the aquatic food chain. *Mem. Ist. Ital. Idrobiol.*, 43: 281-309.
- Bauchot M., Hureau J. 1986 Sparidae in: Fishes of the North-eastern Atlantic and the Mediterranean Vol. II, pp. 883–907. UNESCO, Paris
- Benedetti I., Albano A. & Mola L., 1989. Histomorphological changes in some organs of the brown bullhead, *Ictalurus nebulosus* LeSueur, following short- and long-term exposure to copper. *J. Fish. Biol.*, 34, 273-280.
- Bennet R. & Dooley J., 1982. Copper uptake by two sympatric species of killfish, *Funulus Heteroclitus* (L.) and *F. majalis* (Walbaum). *J. Fish Biol.*, 21, 381-398
- Benoit D. & Holcombe G., 1978. Toxic effects of zinc on fathead minnows, *Pimephales promelas* in soft water. *J. Fish Biol.*, 13, 92-96.
- Berner R.A. (1967) Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *American Journal of Science*, 265: 773-785.
- Bettinelli M., Beone G. Spezia S., Baffi C. (2000) Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave- assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta*, 424:289-296.
- Bilandzic N., Dokic M., Sedak M., Varenina I., Kolanovic B. S., Oraic D. and Zrncic S., 2012, Determination of copper in food of animal origin and fish in Croatia. *El Sevier, Food Control*, 27, 284-288.

- Bryan G.W., 1976. Heavy metal concentration in the sea. In: RJohnston (ed.), Marine Pollution, Academic Press, London and N.Y., p. 185-302.
- Celik U. & Oehlenschlager J., 2005. Zinc and copper content in marine fish samples collected from the eastern Mediterranean Sea. *Eur. Food Res. Technol.*, 220:37–41.
- Desual M., 1987. The effect of cadmium upon the structure of the olfactory nerve in the young pike. *Toxicol. Environ. Chem.*, 14, 227-231.
- Dulčić J., Pallaoro A., Cetinić P., Kraljević M., Soldo A. & Jardas I., 2003. Age, growth and mortality of picarel, *Spicara smaris* L. (Pisces: Centranchidae), from the eastern Adriatic (Croatian coast). *Journal of Applied Ichthyology*, 19, 10-14.
- Catsiki V. & Strogyloudi E., 1999, Survey of metal levels in common fish species from Greek waters. *The Science of the Total Environment*, 237/238:387-400
- Chaisemartin C., 1983. Natural adaptation to fertilizers containing heavy metals of healthy and contaminated populations of *Austropotamobius pailipes* (LE)', *Hydrobiology* 17, 229–240.
- Culha T., Bat L., Culha M., Efendioglu A., Andac M., Bati B., 2007. Heavy metals levels in some fishes and molluscs from sinop peninsula of the Southern Black
- Dallinger R. and Kautzky H., (1985) The importance of contaminated food for the uptake of heavy metals by rainbow trout (*Salmo gairdneri*) a field study. *Oecologia* (Berlin), 67: 82-89
- FAO (1983) Compilation of legal limits for hazardous substance in fish and fishery

products. FAO fishery circular, 464:5-100.

Forstner U. & Wittmann T., 1983. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag, Berlin, 486p.

Garcia-Montelongo F., Diaz C., Galindo L., Larrechi M., & Rius X., 1994. Heavy metals in three fish species from the coastal waters of Santa Cruz de Tenerife (Canary Islands). *Sci. Mar.*, 58: 179-183.

Grimanis A.P., Zafiropoulos D., Papadopoulou C. and Vassilaki-Grimani M. 1980. Trace elements in the flesh of different fish species from Gulfs of Greece. *V^{es} Journees Etud. Pollutions*, Cagliari, C.I.E.S.M., 407-412.

Heath A. 1987, *Water Pollution and Fish Physiology*, CRC Press, Inc. Boca Rotan, Florida, 245.

Heemstra, P., 1990. Centracanthidae. p. 768-772. In J.C. Quero, J.C. Hureau, C. Karrer, A. Post and L. Saldanha (eds.) Check-list of the fishes of the eastern tropical Atlantic (CLOFETA). JNICT, Lisbon; SEI, Paris; and UNESCO, Paris. Vol. 2.

Lorz H. & McPherson B., 1976. Effects of copper or zinc in the fresh water on the adaptation to sea water and ATPase activity, and the effects of copper on migratory disposition of coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). *J. Fish. Res. Board Can.*, 33, 2033-2030.

Minos, G., Karidas, T., Corsini-Foka, M., Economidis, P.S., 2010. New data on the geographical distribution of the invasive *Lagocephalus sceleratus* (Gmelin,

- 1789) in the north Aegean. p. 283-286. *14th Panhellenic Ichthyologists Symposium*, 6-9 May, Patras.
- Nisbet C., Terzi G., Pilgir O. and Sarac N., 2010. Determination of Heavy Metal Levels in Fish Samples Collected from the Middle Black Sea. *Kafkas Univ. Vet. Fak. Derg.*, 16:119-125.
- Papagiannis I., Kagalou I., Leonardos J., Petridis D., Kalfakakou V. (2004) Copper and zinc in four freshwater fish species from lake Pamvotis (Greece). *Environmental International*, 30:357-362.
- Pereira J., 1988. Morphological effects of mercury exposure on windowpane flounder gills as observed by scanning electron microscopy. *J. Fish. Biol.*, 33, 571-580.
- Thomson E.A., Luoma S.N., Johansson C.E., Cain D.J. (1984) Comparison of sediments and organisms in identifying sources of biologically available trace metal contamination. *Water Research*, 18:755-765.
- Turkmen M., Turkmen A., Tepe Y., Ates A., Gokkus K., 2008. Determination of metal contaminations in sea foods from Marmara, Aegean and Mediterranean seas: Twelve fish species. *Food Chemistry*, 108: 794–800.
- Ramiro J., Rosana P. and Rui A., 2004 Cadmium(II) and zinc(II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness. *Water Research*, 38:693–699.
- UNEP (1984) Determination of total cadmium, zinc, lead and copper in selected marine organisms by flameless atomic absorption spectrophotometry, Reference Methods for Marine Pollution Studies No. 11 Rev 1.

- Usero J., Izquierdo C., Morillo J., Gracia I. (2003) Heavy metals in fish (*Solea vulgaris*, *Anguilla Anguilla* and *Liza aurata*) from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain. *Environment International* 29:949-956.
- Vidalis K. 1994. Biology and population structure of *Spicara smaris* (L.) in the Cretan Sea. PhD thesis, University of Crete.
- Weis J., Weis P. (1995) Effects of chromate copper arsenate (CCA) pressure-treated wood in the aquatic environment. *Ambio*, 24:269
- Whitehead, P., Bauchot, M., Hureau, J., Nielsen, J. & Tortonese, E. (Eds.). 1986. Fishes of the Northeast Atlantic and Mediterranean. UNESCO. Paris, France.

4.2 Ελληνική βιβλιογραφία

- Ανδρέου Σ. & Κρουστάλα Α. (2010) Προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων, Χαλκού (Cu) και Ψευδάργυρου (Zn), Σε νωπά & κονσερβοποιημένα καλαμάρια. Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης.
- Βαλαβανίδης Αθ. (2007) Οικοτοξικολογία και Περιβαλλοντική Τοξικολογία Ερευνητική Μεθοδολογία και Εκτίμηση Οικολογικού Κινδύνου από Επικίνδυνες Χημικές Ουσίες. Πανεπιστήμιο Αθηνών Τμήμα Χημείας.
- Μπομπόρη Δ. (1996) Βιοσυσώρευση βαρέων μετάλλων στο οικοσύστημα της Λίμνης Κορώνειας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Νικολάου Μ. (2013) Συσώρευση βαρέων μετάλλων σε εκτρεφόμενα είδη ψαριών από τη χρήση χημικών για τον έλεγχο της βιοεπίστρωσης. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.

Παπαδογιάννης Ν. (1999) Εργαστηριακές ασκήσεις ενόργανης χημείας ανάλυσης.

Εκδόσεις Α. Σιμωνη - Σ. Χατζηπάντου Ο.Ε., Θεσσαλονίκη, σελ. 85- 102.

Στεργίου Ι. Κ., Καραχλέ Κ. Π., Τσίκληρας Α. και Μαμαλάκης Η. (2011) Κραυγή

ιχθύος. Εκδόσεις Πατάκη, Αθήνα, σελ. 183- 185, 141- 243.

4.3 Ηλεκτρονική βιβλιογραφία

Canadian Food Standards (<http://www.hc-sc.gc.ca>)

FishBase (www.fishbase.org/)

FAO (<http://www.fao.org/docrep/006/x8498e/x8498e01.htm>)
